

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-166331

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/24

(21)Application number : 05-187709 (71)Applicant : KO ENSEI

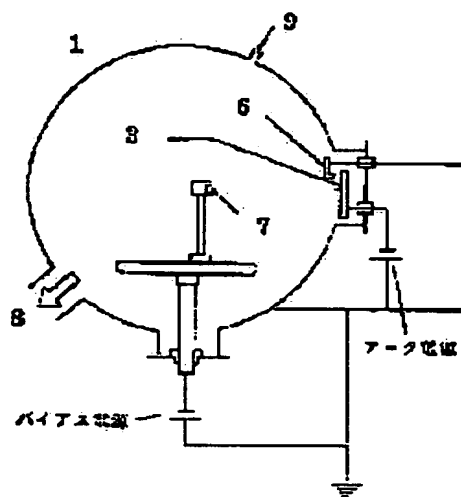
(22)Date of filing : 18.06.1993 (72)Inventor : KO ENSEI  
KIYOU KIYUUKEN  
IKENAGA KAORU

## (54) FORMATION OF THIN FILM FREE FROM DROPLET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a sound film free from droplets with a high efficiency, at the time of generating vacuum arc discharge between an anode and a target electrode under the reduced pressure and evaporating the target electrode, by rotating the target electrode around the axis at a specified rate.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum tank 1 is evacuated from an evacuation port 8, an anode trigger 6 is brought into contact with a target electrode 3 to start arc discharge, and the target electrode 3 is rotated around the axis at 500 centrifugal effect Z. Next, a reaction gas is introduced into the space between the target electrode 3 and a substrate 7, and a shutter is opened to start vapor deposition. Thus, a sound film free from droplets is formed on the substrate 7.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

82

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-166331

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 14/24

識別記号

庁内整理番号

F 9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-187709

(22) 出願日 平成5年(1993)6月18日

(71) 出願人 593055823

黄 燕清

神奈川県中郡大磯町西小磯835番地の2

(72) 発明者 黄 燕清

神奈川県中郡大磯町西小磯835番地の2

(72) 発明者 姜 求賢

神奈川県秦野市下大槻605-3 アーバン  
ボプラB-102

(72) 発明者 池永 肇

神奈川県秦野市南矢名119 白山ハイッ  
101号室

(54) 【発明の名称】 ドロップレットのない薄膜の形成法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、従来の真空アーク放電法において避けられなかったドロップレット (1  $\mu$ m以上) の形成を効果的に防止することによりスパッタリングと同様にターゲット極材と同一成分の薄膜、または同一金属成分を有するセラミックスの薄膜が得られ成分制御性も良い。しかもスパッタリングに比べて成膜速度が1~2桁も速い薄膜形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 この方法は、減圧下において陽極と、負電位を印加した単体金属または合金からなるターゲット極との間に真空アーク放電を発生させ、アーク熱によりターゲット極を加熱して構成成分を蒸発させ、必要に応じた反応ガスを導入し、負電位を印加した基体上に単体金属、合金、または化合物 (セラミックス) として析出させるにあたり、ターゲット極を軸のまわりに遠心力効果  $Z \geq 500$  となる速度で回転させながら構成成分の蒸発を行うことを特徴とする。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 減圧下において陽極と、負電位に印加した単体金属元素または合金からなるターゲット極との間に真空アーク放電を発生させ、アーク熱によりターゲット極を加熱して構成成分を蒸発させ、負電位を印加した基体上に単体金属、合金、または化合物の皮膜として析出させるにあたり、ターゲット極を、軸の周りに、遠心力効果  $Z \geq 500$  となる速度で回転させながら構成成分の蒸発を行うことを特徴とする、ドロップレットのない薄膜の形成法。

【請求項 2】 ターゲット極構成材料が  $Ib$ 、 $IIb$ 、 $IIIa$ 、 $IIIb$ 、 $VIa$ 、 $VIbVa$ 、 $VIa$ 、 $VIIa$ 、 $VIIIa$  族から選ばれる単体金属、またはこれを主成分とする合金である、請求 1 に記載のドロップレットのない薄膜の形成法。

【請求項 3】 炭素含有化合物、窒素または窒素含有化合物、酸素または酸素含有化合物、硫黄または硫黄含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物をガスとしてターゲット極と基体との間に供給し、アークを発生させて、ターゲット極構成材料とこれらの物質との化合物を基体上に析出させる、請求項 1 に記載のドロップレットのない薄膜の形成法。

【請求項 4】 炭素含有化合物が炭化水素ガス、 $CO$  および  $CO_2$  から選ばれる、請求項 3 に記載のドロップレットのない薄膜の形成法。

【請求項 5】 窒素含有化合物が  $NH_3$  である、請求項 3 に記載のドロップレットのない薄膜形成法。

【請求項 6】 ホウ素含有化合物が  $BH_3$  である、請求項 3 に記載のドロップレットのない薄膜形成法。

【請求項 7】 基体における金属、合金または化合物の析出速度が、 $0.001 \sim 1 \mu m/分$  である、請求項 3 に記載のドロップレットのない薄膜の形成法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、真空アーク法により基体上に薄膜を形成する方法、特にドロップレット（溶融粒子）のない健全な単体金属、合金、セラミックスなどの皮膜を高効率で形成する方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年の工業の進歩によって、機能性薄膜の使用量は急速に増加し、またその範囲は広がりつつある。一方、薄膜の形成法としては環境を破壊しないクリーンなドライプロセスの PVD 法が、従来からの湿式法である電気メッキ法に取って代わりつつある。電気メッキ成膜法には多くの優れた長所により大きい経済効果もたしたが、反面その欠点として、①廃液による環境破壊および非衛生的な作業環境、②セラミックスのような絶縁体、または誘電体の素材の成膜が不可能なことなどがある。ドライプロセスである PVD 法はこれらの多くの欠点をカバーできる技術的長所がある。しかしなが

ら、ドライプロセスである PVD 法にも多くの方法があるが、真空アーク放電法以外の例えば、蒸発法、活性化反応性蒸着法、高周波イオンプレティングがあり、これらで行われる蒸着では合金の薄膜化は非常に困難である。これは、PVD 法においても、成膜の基本は溶融・気化の過程で進行するものであり、金属には固有の金属蒸気圧を持っているので、複数の金属からなる合金については、それぞれの蒸気圧の相違から堆積する薄膜の組成を制御することが困難となる。

【0003】 金属を基体上に蒸着させる方法としては、真空アーク放電法およびスパッタリング法が知られている。これらの方法では真空乃至減圧下でターゲット極を高エネルギーのイオンなどで衝撃し、強度に加熱することにより、構成材料成分の金属種を溶融・気化し、熱電子共にイオン化した、または中性の金属原子などの蒸気として放出させ、基体上に到達・堆積せる。アーク法の場合、電流密度は  $10^6 \sim 10^8 A/cm^2$  に達し、放出粒子の大部分は、 $10 \sim 100 eV$  の運動エネルギーで円錐状にターゲットに対して直角に飛散する。イオン化した金属原子および活性化された中性の金属原子団は数百 Å のクラスターとして音速に近い速度で飛散し、基体表面に達して、金属、合金、セラミックスの薄膜を形成する。これらの粒子の中には、比較的大粒（ $1 \sim 6 \mu m$ ）の溶融粒子が一部混在しており、これらは主としてターゲット極と気体との間の空間にターゲット面に平行な方向に集中している。

【0004】 セラミックスを基体上に蒸着させる方法としては、真空アーク放電法およびスパッタリング法が知られている。これらの方法では真空乃至減圧下でターゲット極を高エネルギーのイオンなどで衝撃し、強度に加熱することにより、構成材料成分の金属種を溶融・気化し、熱電子共にイオン化した、または中性の金属原子などの蒸気として放出させ、同時に反応生成物に応じた反応ガスを導入して、両者を真空槽空間内または基体表面で反応させてセラミックスを形成して基体上に到達・堆積せる。イオン化した金属原子および反応ガスイオンの反応でセラミックスの薄膜を形成するがこれらの粒子の中には、比較的大粒（ $1 \sim 6 \mu m$ ）の溶融粒子が一部が反応して薄膜上に堆積する。

【0005】 真空アーク放電法においては上記から明らかなように、ターゲット極構成材料の微小部分が溶融・気化し、反応して次に固化するので、ターゲット極構成材料と気相成分によって変わるが結局は薄膜において組成を制御できる。言い換えればターゲット極構成材料と同じ成分、または同じ成分のセラミックスの薄膜が得られるというのが大きな特徴である。このことはスパッタリング方法についても同様であるが、真空アーク放電法ではスパッタリングに比べて成膜速度が 1～2 桁も大きくなる。すなわち、ターゲット極がアーク電流により微小部分に受ける熱エネルギーは、スパッタリングのそれ

よりも数桁も大きく、そのために微小部分からの溶融・気化する量が多く、蒸着速度も速い。しかし、その反面、加熱されたターゲット極成分金属に由来する、上記の比較的大きな溶融粒子が、形成されつつある薄膜上に落下したり、飛散する金属原子やイオンのクラスター流と共に基体表面に飛来し、ドロップレットとして固化する傾向がある。

【0006】 このように、真空アーク放電法の技術原理はターゲット極構成材と同じ成分の薄膜が得られ、かつ、成膜速度もスパッタリングよりも1～2桁も大きな、有望な成膜技術であるが、常に薄膜上に溶融粒子ドロップレットの介在する低質な薄膜しか得られないという大きい欠点がある。すなわち、このようなドロップレットの介在は、薄膜の粗さを増し、皮膜の摩擦係数を著しく増加させ、また、表面からの可視光線の反射率を低下させることより裝飾効果を低下させる。本出願人らの知見によると、従来の固定ターゲット極を用いた一つの典型的な陰極アーク放電法の場合、ドロップレットの大きさは金属種によって多少異なるものの、1～3 $\mu\text{m}$ の膜厚において1 $\mu\text{m}$ の大きさ(粒径)は1～6 $\mu\text{m}$ の範囲で分布し、そのうち1～2 $\mu\text{m}$ の大きさの粒子が全体の80%を占める。また、その密度は1 $\times 10^4$ ヶ/mm<sup>2</sup>のオーダーにも達する。

【0007】 薄膜上のドロップレット数を減少するための努力もなされているが、また完全には解決されていない。このような方法は、例えば、S. Ramalingham, et al., の米国特許4673, 477に記載されている。ここではターゲット極の底面にマグネットを配置することにより、アーク放電の形状を比較的に規則的に、かつ、広く分布するように工夫されている。しかし、ドロップレットの微細化には有効であってもドロップレット数の減少には効果が殆どなかった。一方、サーフェスコーティング(Surface Coating)誌、43/44(190)324/335, 312/323頁には本出願人らの考案が記載されているが、これはターゲット極の前面に、200ガウスの磁界を発生するリング状の電磁コイルを配置するものである。これによって、ドロップレット数を1 $\times 10^3$ ヶ/mm<sup>2</sup>まで、すなわち、設置しないものよりも1桁低下させることができるが、ドロップレットを完全に無くすることは不可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、従来の真空アーク放電法において金属、合金およびセラミックス薄膜を形成する場合、避けられなかったドロップレット(1 $\mu\text{m}$ 以上)の形成を効果的に防止することにより、スパッタリングと同様にターゲット極材と同一成分の薄膜または、同一成分の金属元素を含むセラミックスが得られその成分制御性の良い、しかもスパッタリングに比べて成膜速度が1～2桁も速い薄膜形成方法を提

供することを目的とするものである。本発明者はドロップレットのサイズの違いによってもたされる遠心力効果の差の大きさとなって表れることに着目し、使用するターゲット極を回転可能とし、粒径1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子を遠心力効果で飛散させるように工夫しその回転を条件を最適化することにより本発明を完成した。

【0009】

【課題を達成するための手段】 本発明においては、回転されるターゲット極が表面に存在する粒子に与える遠心力効果(Z)の差が利用される。すなわち、遠心力は『質量と回転中心からの距離の積』に比例するので( $F=m\omega r$ )、回転中心からの距離が一定であれば質量の大きいものほど大きな遠心力を受ける。この効果を利用して、蒸気相から析出する粒径1 $\mu\text{m}$ 以下の金属、合金、セラミックス粒子を選択的に基板に堆積させて薄膜を形成させる。すなわち、溶融粒子は粒径や質量が原子団に対しては格段(数1000倍)大きいので、適切な回転速度乃至遠心力効果を与えることにより、粗大粒子のみを選択的に円周接線方向に飛散させ、ターゲット極に対して平行に配置した基体表面に到達するのを防止することができる。

【0010】 真空槽内においてターゲットは、所定の真空乃至減圧下で周速度15m/秒以上(100mm $\phi$ の場合)すなわち、遠心力効果Zが500以上になるような回転速度で回転される。ターゲット極上で蒸発した1 $\mu\text{m}$ 以下の中性金属原子のクラスターおよびイオン化した金属粒子については遠心力効果が無視できるので、ターゲット極に対して平行に配置した基体に到達する。しかし1 $\mu\text{m}$ 以上の粗大な溶融粒子は、大きな遠心力効果を受けて、回転の接線方向に飛ばされるので基体には到達できない。薄膜上に形成する1～6 $\mu\text{m}$ のドロップレットの数は、無回転の場合には1 $\times 10^4$ ヶ/mm<sup>2</sup>であるに対し、ターゲット極を回転させる本発明においては、これを僅か1ヶ/mm<sup>2</sup>程度に減少させることができる。このようにして、陰極アーク放電法における致命的な欠点とも言えるドロップレットの形成が除去され、高効率的で健全な薄膜の形成技術が提供される。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明においては、一定のアーク放電条件を維持したまま、円形のターゲット極を中心軸の周りに、遠心力効果Z $\geq 500$ となるような速度で回転させる。これは例えば、100mm $\phi$ のターゲット極について周速度15m/秒となる。使用できるターゲットのサイズには制限がない。ターゲット極の回転は、中心軸を直接的または間接的に駆動するなど、各種の公知の駆動機構を利用できる。

【0012】 薄膜の作成は様々な条件で実施することができる。典型的な例としては、ターゲット組成に応じた電圧と電流を設定し、陽極トリガーを負に印加したターゲット極に接触させてアーク放電を開始させ、次い

で、適当な回転速度までターゲット回転数をあげ、次いで、シャッターを開いて蒸着を開始させる。基板の蒸着条件はそのときまでに調整しておく。ターゲットのサイズには特に制限がない。また、その組成は単体金属でも2元素以上の合金でもよく、作成には溶融法、焼結法、静水圧圧縮法を用いることができる。

【0013】 薄膜成分としては、ターゲット極構成材成分の単体金属または合金の他に、これらの金属の炭素含有物、窒素含有物、ホウ素含有物なども利用できる。この場合、ターゲット極と基体との間の空間に適切な反応ガスを導入する。このようなガスとしては炭化物系の場合には炭化水素ガス、CO、CO<sub>2</sub>が、窒化物の場合にはNH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>が、酸化物の場合には酸素または酸素含有物、硫化物の場合には、H<sub>2</sub>S、ホウ化物の場合にはBH<sub>3</sub>のようなホウ素含有物などが用いられる。

【0014】 基体上における金属、合金または化合物の析出速度は、0.00~1μmとするのが、特に良質の薄膜が得られ好ましい。

【0015】 本発明の実施に使用得る装置（一例）の全体的構成の概略縦断面図を図1に、回転部の詳細を図2に示す。真空槽全体を1として示すがその器壁2の一部に水冷ターゲット極3が気密かつ回転可能に取り付けられている。ターゲット極3表面の周囲にはアークを閉じ込めるためのリング4が配置され、またこの回転軸5は冷却水の通路を兼ねている。回転軸は回転摺動部で電力を供給できるようにしてある。ターゲット極に隣接してアーク発生のためのトリガー6が、真空槽1中央には処理される基体7が置かれる。基体7およびトリガー6には、ターゲット極に関してそれぞれ調整されたバイアスが与えられる。まず、ターゲット極組成に応じた電圧と電流を設定し、陽極トリガーをターゲット極に接触させてアーク放電を開始させ、次いで、周速度をZ≧500までターゲット極の回転数を上げる。これは100mmφのターゲット極については15m/秒以上の周速度に相当する。セラミックス薄膜の場合には、さらに反応ガスとして、これらと反応して諸種のセラミックスを形成する各種のガスを導入孔6から1×10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup>Torr程度になるように導入し、次いでシャッター（図示せず）を開いて蒸着を開始させる。基体7は、その時まで蒸着できるような条件に調整しておく。真空槽中の排気は排気孔8から、真空ポンプ系により行う。また、導入孔9から反応ガスを導入する。

【0016】 100mmφのターゲット極を用い、本発明の方法で真空アーク放電により作成したチタンの薄

膜のSEM像を図3に示す。図3-(a)は、Or.p.m.で周速度が0で、遠心力効果Zが0の状態である。ここに見られるように、薄膜表面には多くのドロップレットが存在し、計測するとその数は約1×10<sup>4</sup>ヶ×10mm<sup>2</sup>である。また、図3-(b)は、周速度が10m/秒、Z=220のときの薄膜表面の状態を示す。ドロップレット密度は(a)に比べて減少しているが、なお1×10<sup>2</sup>~3ヶ/mm<sup>2</sup>程度である。しかしながら、図3-(c)に示したターゲットの周速度が15m/秒、Z効果が500の場合には、ドロップレットの密度は1ヶ/mm<sup>2</sup>近くまで低下し、それ以上の周速度乃至Z効果では、ドロップレットは完全になくなる。すなわち、回転ターゲット極の周速度が15m/秒、Z効果が500程度では回転ターゲット真空アーク放電法によって形成される蒸着膜はドロップレットフリーに近い健全なものが得られる。

【0017】

【発明の効果】 以上の実験結果が示すように、本発明においては、ターゲット極に特定範囲の回転速度を与えることにより、従来不可能であった、陰極アーク放電による成膜技術からのドロップレットの一掃に成功したものであり、これにより健全なセラミックス、単体金属、または合金の蒸着薄膜を高効率で形成することができ

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施に使用し得る装置（一例）の全体的構成を示す概略縦断面図

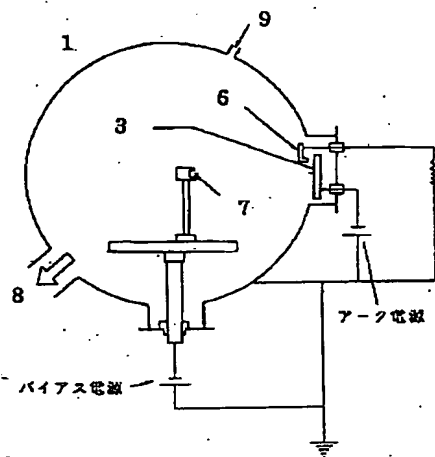
【図2】 本発明の実施に使用し得る装置（一例）の回転部の詳細を示す断面図

【符号の説明】

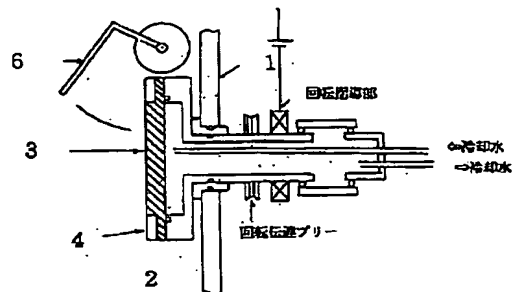
- 【図1】 1 真空槽  
3 ターゲット極  
5 ターゲット極回転軸  
6 トリガー  
7 基体  
8 排気孔  
9 反応ガス導入孔

- 【図2】 1 真空槽  
2 器壁  
3 アーク閉じ込めリング  
5 ターゲット極回転軸  
6 トリガー  
7 基体  
8 排気孔

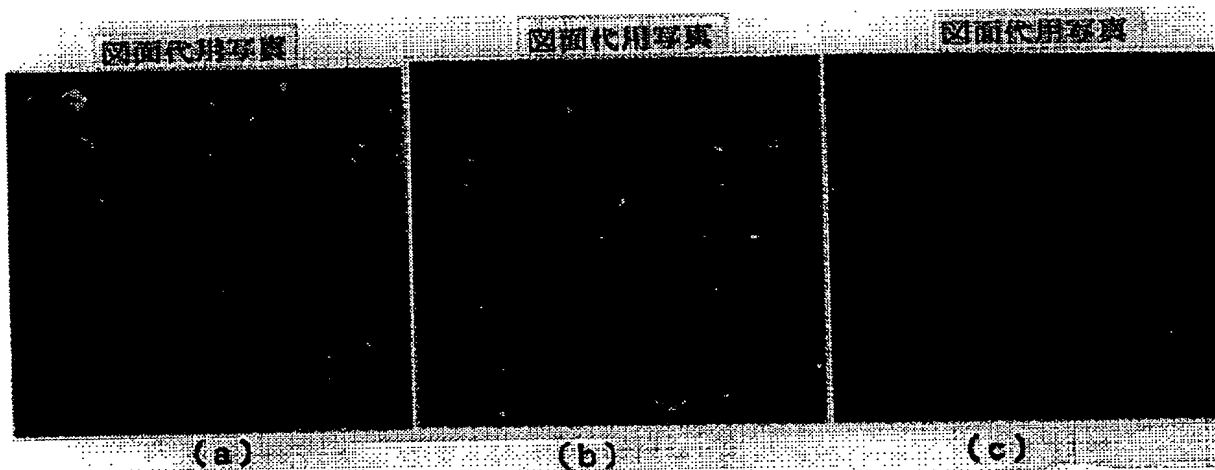
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 6 月 13 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施に用い得る装置の概略を示す縦断面図

【図 2】 図 1 の装置における回転ターゲットの部分の断面図

【図 3】 本発明方法により得られた薄膜の表面組織を示す。図面に代わる SEM 像である。

- (a) 周速度 0 m/秒 (Z=0)  
 (b) 周速度 10 m/秒 (Z=220)  
 (c) 周速度 15 m/秒 (Z=500)

## 【符号の説明】

- 1 真空槽  
 2 真空槽容器壁  
 3 回転ターゲット（陰極）  
 4 アーク閉じ込めリング  
 6 トリガー（陽極）

- 7 基体
- 8 排気孔
- 9 反応ガス導入孔

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】 100mmφのターゲット極を用い、本発明の方法で真空アーク放電により作成したチタンの薄膜のSEM像を図3に示す。図3-(a)は、0 r.p.m. で周速度が0で、遠心力効果Zが0の状態である。ここに見られるように、薄膜表面には多くのドロップレットが存在し、計測するとその数は約 $1 \times 10^4$ ヶ/mm<sup>2</sup>である。また、図3-(b)は、周速度が10

m/秒、Z=220のときの薄膜表面の状態を示す。ドロップレット密度は(a)に比べて減少しているが、なお $1 \times 10^2 \sim 3$ ヶ/mm<sup>2</sup>程度である。しかしながら、図3-(c)に示したターゲットの周速度が15m/秒、Z効果500の場合には、ドロップレットの密度は1ヶ/mm<sup>2</sup>近くまで低下し、それ以上の周速度乃至Z効果では、ドロップレットは完全になくなる。すなわち、回転ターゲット極の周速度が15m/秒、Z効果が500程度では回転ターゲット真空アーク放電法によって形成される蒸着膜はドロップレットフリーに近い健全なものが得られる。また、回転ターゲット極の周速度が15m/秒以上、Z効果が500以上において、ターゲットの中心部とその付近でZ効果が500に満たない場所は、陰極放電しないように絶縁物で被覆する。